

文章编号: 1006-9941(2016)03-0284-05

硝基胍自催化热分解特性及绝热安全性

王凯¹, 刘大斌¹, 徐森¹, 蔡高文¹, 史良煜¹, 卜令涛²

(1. 南京理工大学化学工程学院, 江苏 南京 210094; 2. 山东天宝化工股份有限公司, 山东 平邑 273300)

摘要: 利用动态差示扫描量热(DSC)实验初步研究了硝基胍的热分解特性, 采用 Kissinger 和 Ozawa 法计算了其热分解活化能。运用中断回归实验研究了热履历对硝基胍热分解安全性的影响, 并用等温 DSC 实验进行了验证。利用绝热量热仪(ARC)研究了硝基胍的绝热安全性, 得到了其初始分解温度, 温升速率。结果表明, 硝基胍是熔融分解型含能材料, 其热分解为自催化反应。热履历显著影响了硝基胍的热分解安全性, 降低了其起始分解温度和峰温, 使其在固态时就达到较高的热分解速率。在动态 DSC 实验中, 其起始反应温度 213.8 ~ 249.9 °C, 峰温 215.0 ~ 255.2 °C, 表观活化能为 111.6 kJ · mol⁻¹ 和 114.2 kJ · mol⁻¹。在绝热实验中, 其起始反应温度为 170.6 °C, 最大温升速率为 1.414 °C · min⁻¹。

关键词: 硝基胍(NQ); 自催化; 中断回归实验; 差示扫描量热(DSC); 绝热量热仪(ARC); 热分解

中图分类号: TJ55; O65

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.013

1 引言

硝基胍(NQ)是一种常用的、重要的火炸药^[1], 爆炸威力略高于 TNT(104% TNT 当量), 具有爆温低(约 2400 K)、感度低(摩擦感度、撞击感度均为 0)、原材料便宜易得、生产工艺简单等优点。硝基胍制得的火药能量较高而烧蚀较低, 炮口焰炮尾焰较少, 温度系数也较低, 是一种良好的火药原料^[2-4]。因此, 其热分解特性和热安全性一直备受关注。

文献[1-5]利用差热分析研究了硝基胍的热分解温度及熔点。Oyumi 等^[6]研究了硝基胍在快加热和慢加热的情况下的气相产物, 并研究了气相产物浓度与气氛压力的关系。文献[7-8]则研究了硝基胍衍生物的热分解动力学及热安全性。上述研究对硝基胍的热分解进行了深入研究, 但都没有涉及其热分解的自催化特性及热履历对其热分解的影响。

Roduit 等^[9]发现, 对于自催化反应, 受热部分分解的样品其动态 DSC 将会发生很大变化。基于 Roduit 的理论, 本研究用“中断回归实验”(又称热履

历法)^[10-11]研究了热履历对硝基胍热分解的影响, 用动态 DSC 实验研究了硝基胍的热分解特性, 并用等温实验进行了验证。用绝热量热仪(ARC)研究了硝基胍在绝热条件下的热安全性, 得到了其起始分解温度, 最大温升速率等参数。

2 实验

2.1 实验样品与仪器

试剂: 硝基胍, 化学纯, 上海晶纯试剂有限公司。

差示扫描量热仪 DSC1, 瑞士 Mettler-Toledo 公司; 所用坩埚为高压密封不锈钢坩埚并配有镀金垫片; 参比为空的不锈钢坩埚。

绝热量热仪 es-ARCTM, 英国 THT 公司, 测试温度 25 ~ 500 °C; 灵敏度 0.02 °C · min⁻¹。

2.2 实验方法

(1) 动态 DSC 实验: 吹扫气与保护气均为高纯氮气, 流量为 40 mL · min⁻¹, 温升速率为 2, 5, 10, 20 °C · min⁻¹, 温度 50 ~ 400 °C。

(2) 中断回归实验: 步骤①: 对待测样品进行完整的动态 DSC 实验, 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 得到第一条 DSC 曲线。从第一条 DSC 曲线中得到起始反应温度(T_{onset}), 峰温(T_p), 放热量(ΔH_t)等数据, 曲线标记为 10 °C · min⁻¹-1。步骤②: 重新装样, 在同样的实验条件下, 升温至中断温度 T_s , 然后将样品冷却。对冷却后的样品进行完整的 DSC 动态试验, 得到第二条 DSC

收稿日期: 2015-05-15; 修回日期: 2015-07-07

基金项目: 工信部安全专项项目

作者简介: 王凯(1988-), 男, 博士, 主要从事含能材料的热安全性研究。e-mail: wkfing@163.com

通信联系人: 刘大斌(1963-), 男, 教授、博士生导师, 主要从事含能材料研究。e-mail: dabin63@vip.sina.com

曲线。同样得到第二条 DSC 曲线的起始分解温度, 峰温, 放热量等数据。为了验证该方法的可重复性, T_s 取三个温度, 得到的不同曲线标记为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\text{-}2$, $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\text{-}3$, $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\text{-}4$ 。 T_s 的取值方法: 对步骤①得到的曲线进行面积积分, 得到转化率为 0.1, 0.2 和 0.3 时所对应的反应温度, 此温度为 T_s 所取的三个温度。对步骤①和②得到的 DSC 曲线进行比较, 观察热履历对样品热分解的影响。

(3) 等温 DSC 实验: 实验温度为 $207\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(4) ARC 实验: 实验样品量为 0.181 g , 实验温度 $120\sim 205\text{ }^\circ\text{C}$, 温度梯度 $5\text{ }^\circ\text{C}$, 等待时间 10 min ; 样品球为 SS-MCQ, 质量 15.34 g 。

3 结果与讨论

3.1 DSC 动态实验

硝基胍在不同升温速率下的 DSC 动态曲线如图 1 所示, 实验条件及结果如表 1 所示。从图 1 可以看出, 随着升温速率的升高, 硝基胍的放热分解峰向高温方向偏移。其起始分解温度为 $213.8\sim 249.9\text{ }^\circ\text{C}$, 峰温 $215.0\sim 255.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。在升温速率为 $10, 20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 在分解反应的起始阶段有明显熔融吸热峰, 说明硝基胍是熔融分解型含能材料。在升温速率为 $2, 5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 在硝基胍熔融之前已开始明显的热分解, 吸热峰与放热峰耦合在一起。

基于 DSC 动态实验数据, 用 Kissinger^[12] (式(1)) 和 Ozawa^[13] (式(2)) 法分别计算硝基胍热分解反应的活化能。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (1)$$

$$\log \beta = \log \left(\frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT_p} \quad (2)$$

式中, β 为升温速率, $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; T_p 为不同升温速率下放热峰峰温, $^\circ\text{C}$; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为理想气体常

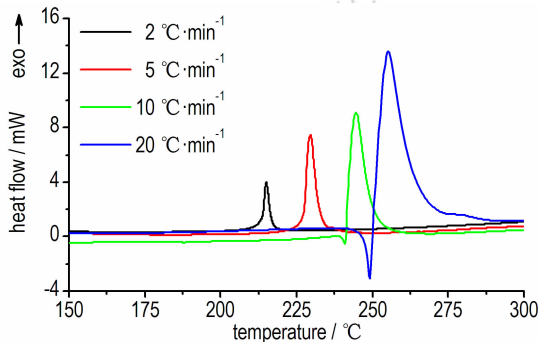


图 1 硝基胍在不同升温速率下的动态 DSC 曲线
Fig.1 The dynamic DSC curves of NQ at different heating rates

数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; E 为活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。分别以 $\ln(\beta/T_p)$ 和 $\log \beta$ 对 $1/T_p$ 作图, 拟合得到如图 2 所示的直线, 根据直线的斜率求得硝基胍分解反应的活化能为 $111.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $114.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 两种方法得到的活化能相近, 说明 DSC 动态实验数据可靠。

表 1 硝基胍 DSC 动态实验的条件及结果

Table 1 Conditions and results of the dynamic DSC experiments

β / $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	mass /mg	T_{onset} / $^\circ\text{C}$	T_{peak} / $^\circ\text{C}$	ΔH_f / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
2	0.46	213.8	215.0	697.6
5	0.50	227.3	229.7	773.5
10	0.45	241.0	244.5	745.6
20	0.46	249.9	255.2	701.1

Note: β is the heating rate, T_{onset} is the initial thermal decomposition temperature, T_{peak} is the peak temperature of thermal decomposition, ΔH_f is the decomposition enthalpy change.

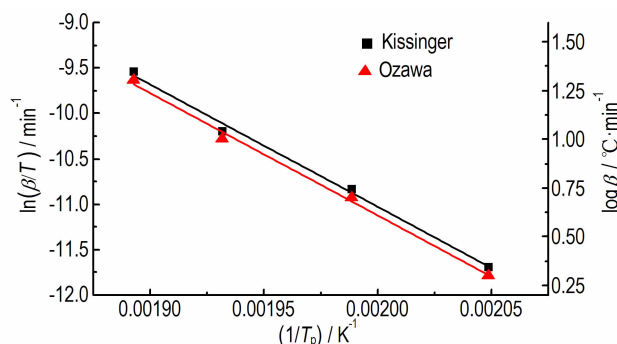


图 2 硝基胍的 $\ln(\beta/T_p)$ - $1/T_p$ 和 $\log \beta$ - $1/T_p$ 曲线
Fig.2 Curves of $\ln(\beta/T_p)$ and $\log \beta$ vs $1/T_p$ of NQ using Kissinger and Ozawa method

3.2 中断回归实验

由于硝基胍为熔融分解型物质, 其起始分解温度不易得到, 也无法对其曲线精确积分。且硝基胍一旦溶解, 反应速率迅速升高, 在极短的时间内达到其最大反应速率, 所以在中断回归实验中其 T_s 无法按照 2.2 节中所述的方法取值。本研究中的 T_s 的取值是根据多次摸索实得到的结果。如在某中断温度下, 中断时得到的分解转化率过小, 则提高中断温度。中断温度的具体取值见表 2。图 3 为中断回归实验得到的 DSC 曲线。

由图 3 及表 2 可以看出, 中断回归之后, 硝基胍的分解放热峰明显向低温方向偏移, 且随着中断温度的

增大,分解放热峰向低温方向的偏移越严重。在中断实验之后,硝基胍部分热分解产生了一定的产物,这些产物将对硝基胍的热分解产生催化作用。步骤②得到的 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\cdot 2$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\cdot 3$, $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\cdot 4$ 三条曲线都没有出现吸热峰,说明硝基胍在未熔融之前,催化性的产物已经使其热分解达到了较高的反应速率,吸热峰与放热峰耦合在一起。上述实验结果也验证了 3.1 节中硝基胍为熔融分解型物质的结论,同时也证明硝基胍的热分解是自催化反应。

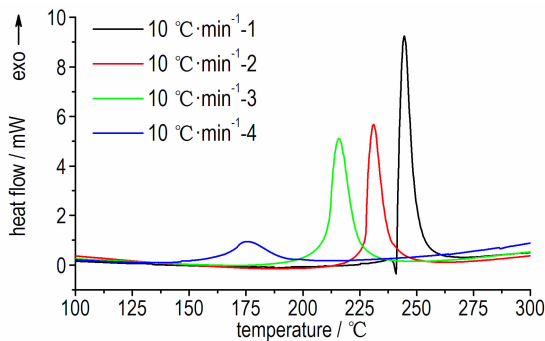


图 3 硝基胍的中断回归实验曲线

Fig. 3 DSC curves of NQ obtained by the "interruption and re-scanning" method

表 2 硝基胍中断回归法实验的条件及结果

Table 2 Conditions and results of the "interruption and re-scanning" method

curve	mass /mg	parameter			
		T_s / $^{\circ}\text{C}$	T_{onset} / $^{\circ}\text{C}$	T_{peak} / $^{\circ}\text{C}$	ΔH_r / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
$10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\cdot 1$	0.45	/	241.0	244.5	745.6
$10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\cdot 2$	0.42	229.8	227.1	231.1	676.4
$10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\cdot 3$	0.54	236.4	210.5	215.8	577.0
$10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\cdot 4$	0.40	240.7	165.6	175.6	208.4

Note: T_s is the interruption temperature.

在中断回归实验中,也就是硝基胍获得热履历的情况下,其热分解的起始反应温度和峰温大大提前,说明其热分解安全性降低。尤其在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}\cdot 4$ 的曲线中,其起始反应温度降低至 $165.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。根据放热量之比算得此次中断回归实验中,中断之后硝基胍的转化率为 0.72。虽然在实际生产应用中,硝基胍很难获得这样的热履历,但是不排除大量存放的硝基胍缓慢分解产生的催化性产物在某一点聚集,从而降低整个体系的热稳定性的可能。

3.3 DSC 等温实验

等温 DSC 实验可检测和表征自催化分解:若物

质放热速率随时间逐渐下降,说明其分解遵循 n 级规律;若物质在等温实验中出现钟形放热速率曲线,说明这种物质的分解具有自催化特性^[14-15]。硝基胍的 DSC 等温实验结果如图 4 所示。等温条件下硝基胍热分解的放热量为 $724.5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,与 DSC 动态实验的放热量相当,说明等温实验的结果是有效的。

由图 4 可以看出,硝基胍的等温放热曲线为钟形曲线,证明其热分解为自催化反应。

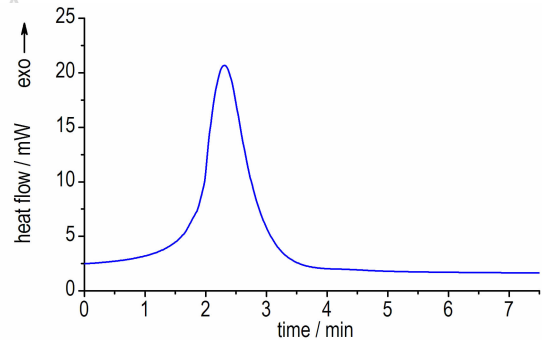


图 4 硝基胍的 DSC 等温实验曲线

Fig. 4 Isothermal DSC curve of NQ

3.4 ARC 实验

硝基胍绝热分解温度与压力随时间的变化如图 5 所示,两者的变化速率如图 6 所示。由图 5 可以看出,测试开始阶段数据点较稀疏,这是由于样品分解的开始阶段速率较慢,而设定的采样速率为固定值($1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 记录一个数据)。绝热条件下,硝基胍在 $170.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始热分解,此时温升速率为 $0.047\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (图 6)。 $174.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,温升速率达到最大, $1.414\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。硝基胍热分解过程中产生大量气体,系统的压力急剧升高,其变化情况与温度相吻合。

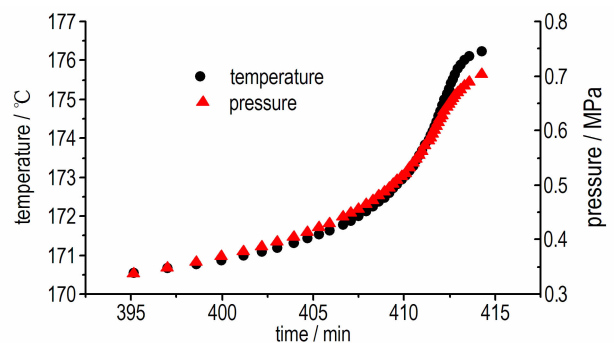


图 5 硝基胍绝热分解的温度(压力)-时间曲线

Fig. 5 Temperature and pressure vs time for NQ under adiabatic decomposition condition

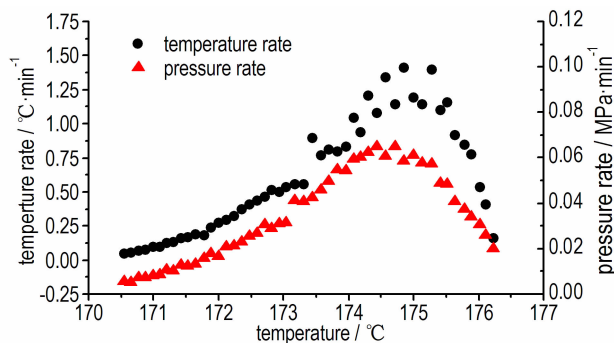


图6 硝基胍绝热分解的温升速率(压升速率)-温度曲线
Fig.6 Temperature rate and pressure rate curves of NQ under adiabatic decomposition condition

硝基胍热分解的能量不仅用来加热药品本身,还用来加热样品球。在 ARC 实验中,为了保证仪器的安全,对于火炸药类样品实验量需非常小,这导致实验的温升较小。在绝热实验中,硝基胍由 170.6 °C 升至 176.2 °C,温升很小。但随着实验的进行,硝基胍的热分解速率(温升速率)急剧升高,说明在硝基胍的热分解过程中产生了催化性的产物使其分解速率大大加快。这与中断回归法以及 DSC 等温实验的结论相吻合,说明硝基胍的热分解为自催化反应。

4 结 论

(1) 硝基胍的热分解为自催化反应,其熔融吸热峰与分解放热峰耦合。

(2) 中断回归实验表明,热履历降低了硝基胍的起始分解温度和峰温,降低了其热分解安全性。在上述方法的实验中,硝基胍起始分解温度最低时为 165.6 °C,峰温为 175.6 °C。硝基胍在长期储存以及受热以后,其热安全性应引起关注。

(3) 在动态 DSC 实验中,其起始反应温度为 213.8 ~ 249.9 °C,峰温 215.0 ~ 255.2 °C,表观活化能为 111.6, 114.2 kJ · mol⁻¹。在绝热实验中,其起始反应温度为 170.6 °C,最大温升速率为 1.414 °C · min⁻¹。

参考文献:

[1] 卞君和,赵宝昌. 硝基胍及其火药的热分解[J]. 火炸药, 1982, 3: 1-6.
[2] WANG Rui-hu, GUO Yong, SA Rong-jian, et al. Nitroguanidine-Fused bicyclic guanidinium salts; a family of high-density energetic materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16 (28): 8522-8529.

[3] 李艳春. 热分析动力学在含能材料中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
LI Yan-chun. The application of thermal analysis kinetics on energetic materials [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.
[4] Engelen K. Properties of a gas-generating composition related to the particle size of the oxidizer[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27(5): 290-299.
[5] 刘靖疆,任绍宣,齐珠钗,等. 硝基胍的结构研究[J]. 兵工学报, 1982, 4: 28-34.
LIU Jing-jiang, REN Shao-xuan, QI Zhu-chai, et al. The investigation of the structure of nitroguanidine[J]. *Acta Armamentarii*, 1982, 4: 28-34.
[6] Oyumi Y, Rheingold A L, Brill T B. A comparison of the crystal structures, IR spectra, thermolysis and impact sensitivities of nitroguanidine and trinitroethyl-nitroguanidine[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1987, 12: 46-52.
[7] 胡拥鹏,赵旭芳,赵宁宁,等. DNGTz 的非等温热分解动力学及热安全性[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 767-773.
HU Yong-peng, ZHAO Xu-fang, ZHAO Ning-ning, et al. Non-isothermal thermal decomposition kinetics and thermal safety of DNGTz [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 767-773.
[8] 贾欢庆,胡炳成,金兴辉. 1,2-二硝基胍的合成及热性能[J]. 含能材料. 2013, 21(6): 730-733.
JIA Huan-qing, HU Bing-cheng, JIN Xing-hui. Synthesis and thermal properties of 1, 2-dinitroguanidine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 730-733.
[9] Rouduit B, Hartmann M, Follyb P, et al. Parameters influencing the correct thermal safety evaluations of autocatalytic reactions[J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2013, 31.
[10] 杨庭,陈利平,陈网桦,等. 分解反应自催化性质快速鉴别的实验方法[J]. 物理化学学报, 2014, 30(7): 1215-1222.
YANG Ting, CHEN Li-ping, CHEN Wang-hua, et al. Experimental method on rapid identification of autocatalysis in decomposition reactions[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(7): 1215-1222.
[11] Wang K, Liu D B, Xu S, et al. Research on the thermal history's influence on the thermal stability of EHN and NC[J]. *Thermochim Acta*, 2015, 610: 23-28.
[12] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
[13] Lee J, Hsu C, Chang C. A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 392-393(1-2): 173-176.
[14] Vyazovkin S, Burnham A K, Criado J M, et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 520(1-2): 1-19.
[15] Long G T, Brems B A, Wight C A. Autocatalytic thermal decomposition kinetics of TNT[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 388(1-2): 175-181.

Autocatalytic Thermal Decomposition Properties and Adiabatic Safety of Nitroguanidine

WANG Kai¹, LIU Da-bin¹, XU Sen¹, CAI Gao-wen¹, SHI Liang-yu¹, BU Ling-tao²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Shandong Tianbao Chemical Industry Co., Ltd., Pingyi 273300, China)

Abstract: Thermal decomposition characteristics of nitroguanidine (NQ) was preliminary studied by differential scanning calorimetry (DSC) dynamic experiment, and the Kissinger and Ozawa method were used to calculate the activation energy of thermal decomposition. The effect of thermal history on the thermal stabilities of NQ was investigated by “interruption and re-scanning” method, and the conclusion was verified with the isothermal DSC experiment. The adiabatic security of NQ was investigated by the adiabatic calorimeter (ARC), and the initial decomposition temperature and heating rate were obtained. Results show that NQ is an energetic material decomposing with melting, and the thermal decomposition is autocatalytic reaction. Thermal history significantly influences the thermal stability of NQ, decreasing the initial thermal decomposition temperature and the peak temperature and increasing thermal decomposition rate at solid state. The initial thermal decomposition temperatures are 213.8–249.9 °C, whereas the peak temperatures are 215.0–255.2 °C at heating rates of 2, 5, 10 °C · min⁻¹ and 20 °C · min⁻¹ by dynamic DSC analysis. The apparent activation energy is 111.6 kJ · mol⁻¹ and 114.2 kJ · mol⁻¹. The initial decomposition temperature is 170.6 °C and the maximum heating rate is 1.414 °C · min⁻¹ for adiabatic experiment.

Key words: nitroguanidine; autocatalytic (NQ); “interruption and re-scanning” method; differential scanning calorimetry (DSC); adiabatic calorimeter (ARC); thermal decomposition

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.013



《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简历及主要研究工作介绍。